

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 805 184

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

00 01562

⑤① Int Cl⁷ : B 05 D 3/02, H 01 J 17/49, 17/16, B 05 D 1/12, C 04 B 35/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.02.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.08.01 Bulletin 01/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THOMSON PLASMA Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : BARET GUY.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : THOMSON MULTIMEDIA.

⑤④ PROCÉDE DE REALISATION D'UNE COUCHE A BASE DE MAGNESIE DANS UN PANNEAU DE
VISUALISATION.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de réali-
sation d'une couche à base de magnésie sur la surface dié-
lectrique d'une dalle d'un panneau de visualisation. Le
procédé est caractérisé par une étape de dépôt d'une solu-
tion contenant des particules cristallines de magnésie
(MgO) de taille nanométrique dans un solvant suivie d'une
étape de cuisson.

L'invention s'applique plus particulièrement aux pan-
neaux à plasma.



La présente invention concerne la fabrication de panneaux de visualisation, notamment des panneaux à plasma. Elle concerne plus particulièrement la réalisation d'une couche à base de magnésie sur la surface diélectrique d'une dalle formant ledit panneau.

5 De manière générale, un panneau à plasma est constitué de deux dalles formées à partir d'un substrat en verre, en général du type sodocalcique. Sur chaque dalle est réalisé au moins un réseau d'électrodes conductrices recouvertes d'une couche diélectrique. Ces dalles sont
10 assemblées l'une à l'autre de manière étanche, les réseaux d'électrodes étant sensiblement orthogonaux. Les deux dalles délimitent un espace rempli de gaz, chaque intersection d'électrodes définissant une cellule dans laquelle peut s'effectuer des décharges dans le gaz. La couche diélectrique qui recouvre les électrodes est une couche de type émail qui isole lesdites
15 électrodes du gaz et limite le courant de décharge en stockant les charges créées par ionisation, conférant ainsi au panneau un effet mémoire. Cette couche diélectrique est en général réalisée par un émail à base d'oxyde de plomb, de silice et d'oxyde de bore (PbO , SiO_2 , B_2O_3). La couche diélectrique placée sur la dalle avant du panneau, c'est-à-dire la face vue par
20 l'observateur, est généralement transparente tandis que celle placée sur la dalle arrière est généralement blanche pour envoyer un maximum de lumière vers l'avant. Il est classique de recouvrir la surface diélectrique des dalles d'un dépôt mince à base de magnésie, plus particulièrement d'oxyde de magnésium MgO . Cette couche a pour effet de protéger la couche diélectrique du bombardement par les ions du gaz, de diminuer la tension
25 nécessaire pour que se produise la décharge et aussi d'assurer la stabilité dans le temps de la tension nécessaire à la décharge.

Pour être efficace, ce dépôt à base de magnésie doit présenter un certain nombre de caractéristiques, il doit :

- 30 - avoir un coefficient d'émissions électroniques secondaires élevé,
- présenter une stabilité chimique suffisante pour ne pas être dissocié sous l'action du bombardement par les ions des gaz,
- recouvrir complètement la surface de la dalle, tout au moins recouvrir complètement la surface des lieux de décharge,
- 35 - supporter une cuisson de 400°C à 500°C environ sans subir de dégradations,

- former une interface d'aspect uniforme et transparent avec la couche diélectrique,
- ne pas être électriquement conductrice.

5 Une des conditions pour obtenir ces caractéristiques est de déposer l'oxyde de magnésium sous forme d'une couche très bien cristallisée et dense et donc d'avoir des espaces inter-granulaires réduits au maximum.

10 Les méthodes utilisées actuellement pour fabriquer des panneaux à plasma réalisent un dépôt sous vide d'une couche de MgO de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, à savoir 500 à 1000 nm typiquement. Ce dépôt sous vide peut être réalisé selon deux technologies. La première technologie consiste en une évaporation sous vide ou sous très faible pression d'oxygène d'une couche d'oxyde de magnésium de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Cette opération est réalisée en 15 chauffant une cible de MgO par un faisceau d'électrons. Cette opération nécessite une chambre à vide secondaire fonctionnant avec une pression inférieure ou égale à 10^{-5} mbar. Un canon à électrons est placé dans la chambre à vide et chauffe de la magnésie en la bombardant, ce qui provoque son évaporation et son dépôt sur la dalle recouverte du 20 diélectrique. Le dépôt se fait avec une température du substrat se trouvant aux alentours de 100°C. L'autre technologie consiste en une pulvérisation cathodique réactive par bombardement d'une cible de magnésium métallique par des ions argon dans une atmosphère à faible pression d'un mélange d'argon et d'oxygène, la pression se trouvant autour de 10^{-3} à 10^{-2} mbar.

25 Quelque soit la technologie utilisée, il faut opérer une mise sous vide poussée, en général à 10^{-6} mbar pour garantir la pureté de l'atmosphère. Il est aussi nécessaire de chauffer le substrat jusqu'à une température de 200°C à 400°C afin que la couche déposée soit parfaitement cristallisée et possède une densité élevée supérieure à 85% de celle du MgO 30 massif.

Du fait des installations utilisées, les couches ainsi produites sont d'un coût élevé, ce coût étant lié notamment au prix élevé des équipements de dépôt et aux faibles capacités de production de ces équipements. D'autre part, ce coût augmente très vite avec la surface des substrats traités.

35 D'autres techniques telles que celles décrites dans la demande de brevet français n° 97 07853 en date du 24 juin 1997 au nom de THOMSON TUBES ELECTRONIQUES ont été mises au point pour diminuer le coût ci-

dessus. Dans ce brevet, on utilise un procédé de dépôt par pyrolyse d'aérosol. Toutefois, ce procédé ne permet pas d'obtenir une couche parfaitement cristallisée.

La présente invention a donc pour but de proposer un nouveau
5 procédé de réalisation de la couche de magnésie recouvrant la surface diélectrique d'une dalle d'un panneau de visualisation.

La présente invention a donc pour objet un procédé de réalisation d'une couche à base de magnésie sur la surface diélectrique d'une dalle d'un
10 panneau de visualisation, caractérisé par une étape de dépôt d'une solution contenant des particules cristallines de magnésie (MgO), de taille nanométrique, dans un solvant suivie d'une étape de cuisson.

Conformément à la présente invention, la taille moyenne des particules nanométriques est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ainsi, cette taille est comprise entre 10
15 nanomètres et 200 nanomètres, typiquement 30 et 50 nanomètres. L'utilisation de particules nanométriques permet d'obtenir des couches beaucoup plus denses à basses températures, c'est-à-dire à des températures en dessous de $400^{\circ}C$ à $450^{\circ}C$.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, la
20 solution comporte entre 1 et 10 % en masse de particules cristallines de magnésie de taille nanométrique. En effet, les particules ayant tendance à se réagglomérer facilement, la charge en MgO doit rester faible.

Conformément à la présente invention, le solvant est un solvant organique ou de l'eau, le solvant organique étant choisi parmi les cétones,
25 les éthers, les alcools, les glycols.

D'autre part, selon une autre caractéristique de la présente invention, la solution peut contenir des additifs tels que des agents de liaison qui sont soit des composés du magnésium tel qu'un sel de magnésium choisi parmi l'acétate de magnésium, l'éthylacétonate de magnésium, le lactate de
30 magnésium ou un organométallique de magnésium, à savoir un composé contenant des liaisons $Mg-C$ telles que l'éthylmagnésium ($Mg(C_2H_5)_2$) ou des composés du calcium, du strontium, du barium tels qu'un sel de calcium, plus particulièrement l'acétate de calcium, un sel de strontium ou un sel de barium. La solution peut aussi contenir des agents de texture choisis parmi la
35 méthylcellulose, l'éthylcellulose, la nitrocellulose, les composés acryliques, les alcools polyvinyliques. La solution peut aussi contenir des surfactants

choisis parmi les composés fluorés, les composés ammonium quaternaires ou le produit vendu sous la marque « Orotan 850 E ».

Selon une autre caractéristique de la présente invention, l'étape de cuisson est réalisée à une température comprise entre 200°C et 500°C.

5 La cuisson a pour but d'éliminer la partie organique de la solution déposée et de former une couche dense avec les particules de taille nanométrique de MgO.

10 On décrira maintenant différents modes de réalisation de la présente invention, ainsi que son utilisation dans un panneau de visualisation tel qu'un panneau à plasma avec référence à la figure 1 qui représente schématiquement un panneau à plasma de type coplanaire.

15 On décrira tout d'abord la solution utilisée pour réaliser une couche à base de magnésie sur la surface diélectrique d'une dalle d'un panneau de visualisation. Conformément à la présente invention, la solution contient des particules cristallines de magnésie (MgO) de taille nanométrique dans un solvant. Cette solution comporte en fait entre 1 % et 10 % en masse de particules cristallines de magnésie de taille nanométrique. La taille
20 moyenne des particules de magnésie est comprise entre 10 nm et 200 nm, de préférence entre 30 nm et 50 nm. Ces particules nanométriques permettent d'obtenir à basses températures, c'est-à-dire en-dessous de 400°C à 450°C, des couches beaucoup plus denses que les couches obtenues selon l'art antérieur avec des particules de taille micrométrique.
25 D'autre part, les limites en proportion de MgO dans la solution sont choisies pour être basses, car les particules ont tendance à se réagglomérer facilement. C'est pourquoi la charge en MgO reste comprise entre 1% et 10%, de préférence 2 % à 5 %.

30 Les particules nanométriques de MgO sont mises en suspension dans un solvant qui peut être soit un solvant organique ou de l'eau. En fait, le solvant dépend du procédé de dépôt. Si le dépôt est un dépôt du type par jet d'encre, la viscosité de la solution doit être faible et le solvant peut être choisi parmi les cétones, telles que la méthyléthylcétone, les éthers tels que l'oxyde d'éther (C₂H₅)₂O ou les alcools tels que l'éthanol. Si le dépôt est réalisé par
35 des méthodes telles que la vaporisation, la sérigraphie, le trempé ou la méthode connue sous le terme « spin coating », la solution utilisée peut être

plus visqueuse et le solvant peut être, par exemple, choisi parmi les glycols tels que le propylène glycol ou les alcools lourds tels que le butanédiol.

D'autre part, la solution peut comporter un certain nombre d'additifs qui lui donneront des propriétés spécifiques telles que mentionnées ci-après. Ainsi, on peut ajouter un agent de liaison qui est constitué par des composés du magnésium tels qu'un sel de magnésium ou un organométallique du magnésium ou par des composés du calcium tels qu'un sel de calcium. Les sels de magnésium sont choisis, par exemple, parmi l'acétate de magnésium, l'acétylacétonate de magnésium, le lactate de magnésium. L'organométallique de magnésium est un composé contenant des liaisons Mg-C tel que l'éthylmagnésium ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Lorsque l'agent de liaison est constitué par un composé du magnésium, ce composé est décomposé en MgO à une température de 300-400°C. Il permet donc de lier les nanoparticules de MgO par de la magnésie, ce qui évite tout élément étranger. Toutefois, comme mentionné ci-dessus, on peut remplacer partiellement ou totalement ce composé du magnésium par un composé du calcium tel que l'acétate de calcium qui est alors décomposé en oxyde de calcium CaO ou par un composé du barium ou du strontium.

La solution peut aussi comporter comme autres additifs des surfactants qui ont pour but d'améliorer la mise en solution des nanoparticules de magnésie et de favoriser la stabilité de la solution en évitant une décantation trop rapide. Ces surfactants sont choisis parmi les composés fluorés, les composés ammonium quaternaires ou le produit vendu sous la marque « Orotan 850 E » par la Société Brenntag Spécialités.

A la solution, on peut aussi ajouter des agents de texture tels que des méthylcelluloses, des nitrocelluloses, des composés acryliques, des alcools polyvinyliques.

La solution ainsi préparée est déposée sur la surface diélectrique d'une dalle d'un panneau de visualisation en utilisant différentes techniques de dépôt. Ainsi, on peut réaliser le dépôt d'une couche pleine par une méthode telle que la sérigraphie, la vaporisation, le « spin coating ». On peut aussi réaliser le dépôt d'un motif en utilisant une méthode telle que le jet d'encre ou la sérigraphie à travers un masque. Dans ce cas, le motif peut être constitué par des disques de diamètre déterminé, à savoir 100 à 300 μm placés à l'emplacement correspondant aux zones de décharge dans le cas d'un panneau de visualisation du type panneau à plasma. Une fois le réseau réalisé, on procède ensuite à une cuisson entre 200°C et 500°C afin

d'éliminer la partie organique de la solution déposée et former une couche dense avec des particules cristallisées de MgO de taille nanométrique. On obtient ainsi une couche dense très bien cristallisée et dont le taux de couverture est égal à 100 %. L'épaisseur peut atteindre 1 μm ou plus. Ceci

5 donne une durée de vie élevée au dispositif.

On donnera ci-après quelques exemples pratiques de réalisation de la solution.

Exemple 1 :

On prépare une solution par mise en suspension de particules de

10 MgO de taille moyenne 20 nm dans un solvant constitué par du méthyléthylcétone. De préférence, la solution comporte 5 g de MgO dans 100 g de méthyléthylcétone. On ajoute 2 % en masse d'un surfactant fluoré et 0,2 % en masse d'acétylacétionate de magnésium, comme agent de

liaison. On dépose ensuite cette solution par jet d'encre. Le dépôt est

15 constitué de lignes de largeur 600 μm . On procède ensuite à une cuisson entre 200° C et 480° C afin d'éliminer la partie organique de la solution déposée et former une couche dense avec les nanoparticules de MgO. L'épaisseur de la couche est de 0,6 μm .

On obtient ainsi une couche dense, très bien cristallisée, et dont le

20 taux de couverture est égal à 100 %.

Exemple 2 :

On prépare une solution contenant 3 % en masse de MgO sous

forme de nanoparticules de taille moyenne de 50 nm dans l'eau. On ajoute

1 % en masse d'un surfactant tel qu'un composé ammonium quaternaire et 5

25 % en masse d'un agent de texture constitué par 10 % d'une nitrocellulose dissoute dans l'acétate d'éthyl.

On dépose alors cette solution par vaporisation sur toute la surface concernée, de manière à obtenir une couche de 1 μm d'épaisseur sèche.

30 On cuit ensuite à 400°C pendant 30 minutes afin d'éliminer la partie organique de la solution déposée et former une couche dense.

Exemple 3 :

On prépare une solution contenant 5 % en masse de MgO sous

35 forme de nanoparticules de taille moyenne 20 nm dans du propanédiol. On ajoute 2 % en masse d'un surfactant, à savoir le produit vendu sous la

marque « Orotan 850 E » et 2 % en masse d'un agent de texture constitué par 10 % d'une éthylcellulose dissoute dans le méthyl-isobuthylcétone.

On dépose alors cette solution par sérigraphie en utilisant une
5 toile « 100 mesh », de manière à obtenir une couche de 1 μm d'épaisseur sèche.

On densifie la couche à 420°C pendant 20 minutes.

On décrira maintenant avec référence à la figure 1, un exemple de
10 panneau à plasma de type coplanaire comportant une dalle avant munie d'une couche à base de magnésie dans laquelle la couche à base de magnésie a été réalisée en utilisant le procédé décrit ci-dessus.

Ainsi, comme représenté sur la figure 1, le panneau à plasma de
type coplanaire comporte un substrat arrière 1 constitué par une dalle en verre. Sur cette dalle en verre est réalisé un réseau d'électrodes d'adressage
15 2 ou colonnes dans le mode de réalisation représenté. Ce réseau d'électrodes 2 est recouvert d'une couche épaisse de diélectrique 3, cette couche étant nécessaire pour un fonctionnement en alternatif. Sur cette couche 3 sont ensuite déposées des barrières 4 permettant de délimiter les cellules de décharge du gaz. Le panneau à plasma comporte aussi un
20 élément avant constitué par une dalle avant 5 réalisée en verre. Sur cette dalle, a été déposé un réseau de deux électrodes parallèles 6 et 6' formant les électrodes d'entretien. De préférence, ces électrodes sont constituées en un matériau transparent tel que l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Comme le matériau transparent utilisé pour les électrodes 6 ou 6' est peu conducteur,
25 sur chacune de ces électrodes 6 ou 6' est aussi déposée une électrode bus 7, 7' en un matériau métallique. Comme représenté sur la figure 1, sur les électrodes d'entretien 6, 6' est déposée une couche diélectrique 8 épaisse réalisée le plus souvent avec une fritte de verre en borosilicate de plomb. De manière connue, cette couche 8 est recouverte d'une couche de protection 9
30 en oxyde de magnésium (MgO). Cette couche 9 est réalisée selon le procédé décrit ci-dessus. On obtient ainsi une couche 9 de faible épaisseur très bien densifiée et donnant une protection efficace.

REVENDICATIONS

1 – Procédé de réalisation d'une couche à base de magnésie sur la surface diélectrique d'une dalle d'un panneau de visualisation, caractérisé par une étape de dépôt d'une solution contenant des particules cristallines de magnésie (MgO) de taille nanométrique dans un solvant suivie d'une étape de cuisson.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution comporte entre 1 % et 10 % en masse de particules cristallines de magnésie de taille nanométrique.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules de magnésie (MgO) est comprise entre 10 nm et 200 nm.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules de magnésie (MgO) est comprise entre 30 nm et 50 nm.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant est un solvant organique ou de l'eau

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi les cétones, les éthers, les alcools, les glycols.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution contient des additifs tels que des agents de liaison, des agents de texture, des surfactants.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les agents de liaison sont des composés du magnésium tels qu'un sel de magnésium ou un organométallique de magnésium, des composés du calcium tels qu'un sel de calcium, des composés du strontium tels qu'un sel de strontium ou des composés du barium tel qu'un sel de barium.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le sel de magnésium est choisi parmi l'acétate de magnésium, l'éthylacétonate de magnésium, le lactate de magnésium.

5 10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'organométallique de magnésium est un composé comportant des liaisons Mg-C tel que l'éthylmagnésium ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

10 11 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le sel de calcium est l'acétate de calcium ou l'acéthyl-acétonate de calcium.

15 12 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les agents de texture sont choisis parmi la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la nitrocellulose, les composés acryliques, les alcools polyvinyliques.

20 13 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les surfactants sont choisis parmi des composés fluorés, des composés ammonium quaternaires ou le produit vendu sous la marque « OROTAN 850 E ».

25 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'étape de cuisson est réalisée à une température comprise entre 200°C et 500°C.

30 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le panneau de visualisation est un panneau à plasma.

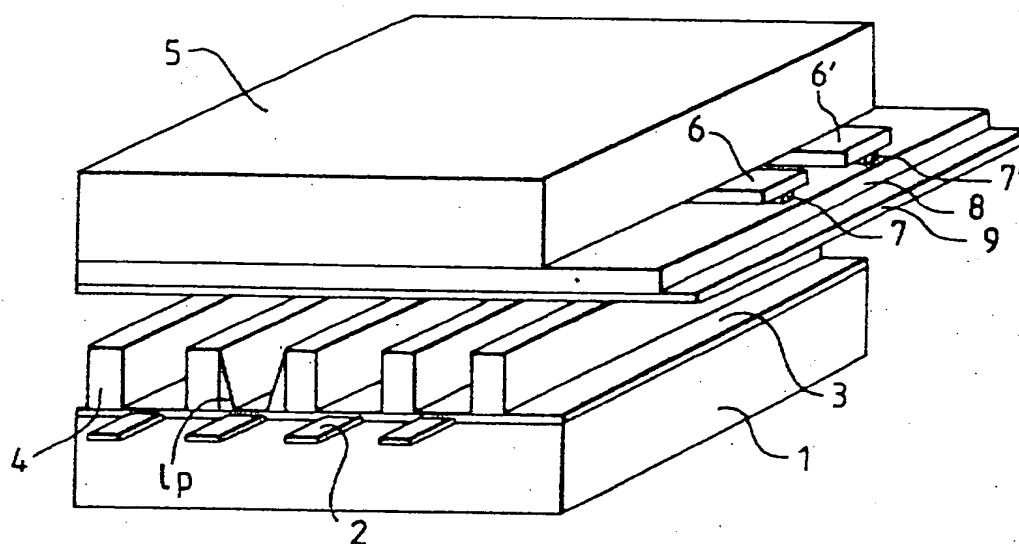


FIG.1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2805184

N° d'enregistrement
national

FA 584868

FR 0001562

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 509 958 A (VAN DE LEEST RENAAT E) 23 avril 1996 (1996-04-23) * colonne 4, ligne 33 - ligne 49 *	1-15	B05D3/02 H01J17/49 H01J17/16 B05D1/12 C04B35/04
X	ANONYMOUS: "INEXPENSIVE METHOD FOR THE APPLICATION OF HIGH SECONDARY EMISSION PROTECTIVE COATINGS ONTO PLASMA DISPLAY PANELS" IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, US, IBM CORP. NEW YORK, vol. 27, no. 7B, 1 décembre 1987 (1987-12-01), page 4478 XP002058654 ISSN: 0018-8689 * abrégé *	1	
A	US 6 017 579 A (KANO GOTA ET AL) 25 janvier 2000 (2000-01-25) * colonne 6, ligne 47 - ligne 52 *	1-15	
A	STRYCKMANS O ET AL: "Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from beta-diketonate" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 283, no. 1, 1 septembre 1996 (1996-09-01), pages 17-25, XP004053637 ISSN: 0040-6090 * le document en entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C03C
D, A	FR 2 764 907 A (THOMSON TUBES ELECTRONIQUES) 24 décembre 1998 (1998-12-24) * revendications *	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2000		Reedijk, A	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.